

特開平6-16796

2/5/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009782278

WPI Acc No: 1994-062131/199408

XRAM Acc No: C94-027867

Fire-retardant polyester(s) mfr. - using polycondensation catalyst contg.  
antimony, cobalt and titanium cpds.

Patent Assignee: TEIJIN LTD (TEIJ )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6016796	A	19940125	JP 92176858	A	19920703	199408 B
JP 3071568	B2	20000731	JP 92176858	A	19920703	200041

Priority Applications (No Type Date): JP 92176858 A 19920703

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 6016796	A		5	C08G-063/692	
------------	---	--	---	--------------	--

JP 3071568	B2		5	C08G-063/692	Previous Publ. patent JP 6016796
------------	----	--	---	--------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 6016796 A

In the mfr. of a fire-retardant polyester consisting mainly of ethylene terephthalate units and copolymerised with 0.5-3.0 wt.% of a P cpd. of formula (I) w.r.t. P atoms, the improvement comprises using polycondensation catalyst contg. Sb, Co and Ti cpds. in amts. such that (a) T = 3-10; (b) S = 15-30; (c) C = 3-15; and (d) 4T + 2C + S = 40-100 (where T, S, C each amt. of Ti, Sb and Co in mmol.% w.r.t. terephthalic acid component).

USE/ADVANTAGE - The method gives fire-retardant polyesters in a shorter time productively. They are useful for mfg. fibres with high fire retardancy and excellent mechanical properties and hue (whiteness).

In an example, mixt. of 100 pts.wt. dimethyl terephthalate, 54 pts.wt. ethylene glycol, 0.063 pt.wt. Ca acetate and 0.13 pt.wt. Co acetate was heated from 140 to 220 deg.C in 3 hours with distn. of 33ml methanol, 0.58 pts.wt. trimethyl phosphate, then after 10 min., 0.072 pts.wt. Sb2O3 and 0.0045 pts.wt. Ti acetate, after 10 min., 6.0 pts.wt. of a prod. obtd. by reacting 2-carboxyethylmethylphosphonic acid and ethylene glycol (1:1 by wt.) and, after further 10 minutes, 0.07 pts.wt. Ti oxide were added to the mixt. and the obtd. mixt. was polycondensed by heating from 230 to 282 deg.C in 210 minutes, while the pressure being reduced from ordinary one to 1 mmHg, until the melt viscosity  $\eta$ , reached 0.660, to give a polymer with a L of 65.0, a b of 4.1 and a P content of 0.685 wt.%.

Dwg 0/0

Title Terms: FIRE; RETARD; POLYESTER; MANUFACTURE; POLYCONDENSATION;  
CATALYST; CONTAIN; ANTIMONY; COBALT; TITANIUM; COMPOUND

Derwent Class: A23; E11; F01

International Patent Class (Main): C08G-063/692

International Patent Class (Additional): C08G-063/82; C08G-063/85

File Segment: CPI

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-16796

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/692	NNM	7107-4 J		
63/85	NMY	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-176858

(22)出願日 平成4年(1992)7月3日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 実延 一之

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社  
松山事業所内

(72)発明者 山田 裕憲

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社  
松山事業所内

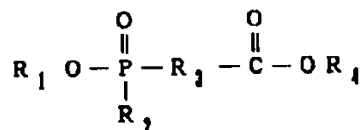
(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 難燃性ポリエステル製造法

(57)【要約】

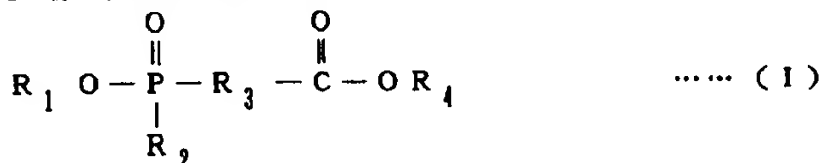
【目的】 高度な難燃性と白度の良好な繊維を得るに適した難燃性ポリエステルを生産性良く製造する方法を提供すること。

【構成】 下記式で表わされるリン化合物をエチレンテレフタレート系ポリエステルに共重合させるに際し、重縮合触媒として、Sb、Co、及びTiの金属化合物を、 $3 \leq T \leq 10$ 、 $15 \leq S \leq 30$ 、 $3 \leq C \leq 15$ 、 $40 \leq 4T + 2C + S \leq 100$ を満足する量添加する。但し、T、S、Cは夫々Ti、Sb、Coのテレフタル酸成分に対する添加量(ミリモル%)を表わす。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とし、下記(1)式で表わされるリン化合物がリン原子量として0.5～3.0重量%共重合されたポリエステルを製造するに際し、重縮合触媒としてアン



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>は夫々炭素数が1～21のアルキル基、アリール基、モノヒドロキシアリール基又は水素原子、R<sub>2</sub>は炭素数が1～6のアルキル基又はアリール基、R<sub>3</sub>は炭素数が1～10のアルキレン基を表わす)

(a)  $3 \leq T \leq 10$

(b)  $15 \leq S \leq 30$

(c)  $3 \leq C \leq 15$

(d)  $40 \leq 4T + 2C + S \leq 100$

(式中、T、S及びCは夫々重縮合触媒として添加するチタン化合物、アンチモン化合物及びコバルト化合物のテレフタル酸成分に対する添加量(ミリモル%)を表わす)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

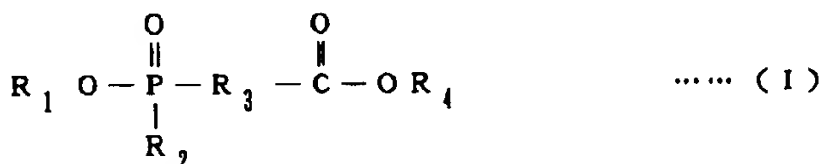
【産業上の利用分野】本発明は難燃性ポリエステルの製造法に関する。さらに詳しくは、高度な難燃性と良好な色相とを兼ね備えた繊維を得るに適した難燃性ポリエステルの生産性良く製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年安全性指向の高まりと共に、ポリエステル繊維に高度な難燃性を付与することが求められている。かかる要求に対して、従来、(1)ポリエステル製造時に難燃剤成分を共重合させる方法、(2)ポリエステル製造から紡糸までの段階で難燃剤を配合する方法、(3)ポリエステル繊維を難燃剤を含有する処理剤で処理する方法等が提案されている。

【0003】これらの方法のなかでは、繊維の風合の低下、製糸時の難燃剤のにじみ出しによる製糸性の低下並びに繊維の後加工あるいは洗濯における難燃性の低下が少ないといった観点より(1)の共重合させる方法が好ましく、また難燃剤としては、燃焼時にハロゲンガス等の有毒ガスが発生し難いといったことから、リン化合物が安全性上好ましいとされている。

## 【0004】



【0009】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>は夫々炭素数が1～2

チモン化合物、コバルト化合物及びチタン化合物を、下記式(a)～(d)を同時に満足する量添加することを特徴とする難燃性ポリエステルの製造法。

## 【化1】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、リン化合物としてリン酸エステル等の三官能のエステル形成性化合物を共重合する方法(特公昭49-22958号公報等)では、白度の良好なポリエステルが得られるものの、共重合割合を増加させるとゲル化を生じ易くなるため十分な量共重合できず、難燃性が不充分となる欠点があり、一方、特定の2官能エステル形成性リン化合物を共重合させる方法(特公昭53-13479号公報)では、ゲル化の問題なく共重合量を増加できるので十分な難燃性が得られるものの、ポリエステル製造時の重合速度が遅く、且つ色相の良好なポリエステルが得難いといった問題があった。

【0005】本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、高度な難燃性と良好な色相とを兼ね備え、難燃性ポリエステル繊維を製造するに適したポリエステルの生産性良く製造する方法を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の2官能性リン化合物をポリエステルに共重合する際、特定の重縮合触媒を特定量組み合わせる用いることにより難燃性とポリマー色相との両問題を同時に解決できることを見出し本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明によれば、エチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とし、下記(1)式で表わされるリン化合物がリン原子量として0.5～3.0重量%共重合されたポリエステルの製造するに際し、重縮合触媒としてアンチモン化合物、コバルト化合物及びチタン化合物を、下記式(a)～(d)を同時に満足する量添加することを特徴とする難燃性ポリエステルの製造法、

## 【0008】

## 【化2】

1のアルキル基、アリール基、モノヒドロキシアリール

基又は水素原子、 $R_2$ は炭素数が1～6のアルキル基又はアリール基、 $R_3$ は炭素数が1～10のアルキレン基を表わす)

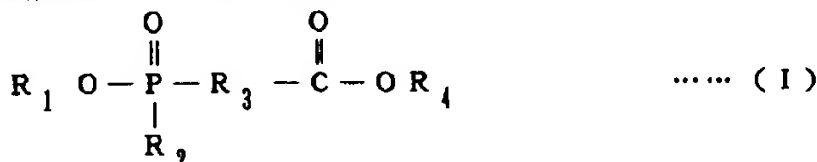
$$(a) 3 \leq T \leq 10$$

$$(b) 15 \leq S \leq 30$$

$$(c) 3 \leq C \leq 15$$

$$(d) 40 \leq 4T + 2C + S \leq 100$$

(式中、 $T$ 、 $S$ 及び $C$ は夫々重合触媒として添加するチタン化合物、アンチモン化合物及びコバルト化合物のテレフタル酸成分に対する添加量(ミリモル%)を表わ



【0012】式中、 $R_1$ 、 $R_4$ は、炭素数が1～21のアルキル基、アリール基、モノヒドロキシアルキル基、又は水素原子であり、 $R_2$ は炭素数が1～6のアルキル基、又はアリール基であり、 $R_3$ は炭素数が1～10のアルキレン基である。好ましく用いられる具体例としては、例えば(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシルエチル)メチルホスフィン酸とエチレングリコールとのエステル、(2-カルボキシエチル)エチルホスフィン酸、(2-メトキシカルボニルエチル)メチルホスフィン酸、[2-β-ヒドロキシエトキシカルボニル]エチル]メチルホスフィン酸、(2-メトキシカルボニルエチル)メチルホスフィン酸メチル等をあげることができ、これらは単独で使用しても、併用してもよく、またこれらの化合物をさらに縮合させたものでもよい。

【0013】かかるリン化合物の共重合量は、得られるポリエステル中のリン原子含有量が0.3～3.0重量%、好ましくは0.6～2.0重量%となるようにする。リン化合物の共重合量が上記範囲未満の場合には難燃性が劣り、一方上記範囲を越える場合にはポリエステルの物性が大きく低下するので好ましくない。

【0014】次にかかるリン化合物をポリエステルに共重合するには、ポリエステル製造の任意の段階で添加すればよいが、重縮合反応後期の段階では重縮合時間が延長するので、エステル化反応もしくはエステル交換反応が実質的に終了した時点から、重縮合反応の初期までの間で添加することが望ましい。また、リン化合物はあらかじめジオール成分あるいは他の溶媒にし分散・溶解させておいてもよく、さらにはジオール成分とあらかじめ加熱反応させた後添加してもよい。

【0015】本発明においては、上記リン化合物を添加した後重縮合反応せしめる際に、重縮合触媒としてアンチモン化合物、コバルト化合物、及びチタン化合物を特定割合で併用する点に最大の特徴を有する。すなわち、下記(a)～(d)式を満足する割合で用いることが肝

す)が提供される。

【0010】以下に本発明を詳細に説明する。本発明でいうポリエステルは、エチレンテレフタレート単位を主たる繰返し単位とし、難燃成分として下記一般式

(I)で表わされる二官能性リン化合物が共重合されたポリエステルを主たる対象とするが、本発明の目的を阻害しない範囲内で他の共重合成分を共重合してもかまわない。

【0011】

【化3】

要である。

$$(a) 3 \leq T \leq 10$$

$$(b) 15 \leq S \leq 30$$

$$(c) 3 \leq C \leq 15$$

$$(d) 40 \leq 4T + 2C + S \leq 100$$

【0016】ここで、 $T$ 、 $S$ 及び $C$ は、夫々重合触媒として添加するチタン化合物、アンチモン化合物及びコバルト化合物の量であり、テレフタル酸成分に対する割合(ミリモル%)を表わす。チタン化合物の添加量が上記範囲未満の場合には重縮合反応速度が遅くなり、一方上記を越える場合には得られるポリマーの色調が低下する(ハンター型色差計による $b$ 値が高くなる)ので好ましくない。

【0017】また、アンチモン化合物の添加量が前記範囲未満の場合には重縮合反応が遅くなり、一方上記範囲を越える場合には得られるポリマーのハンター型色差計による $L$ 値が低下するので好ましくなく、コバルト化合物の添加量が前記範囲未満の場合には、得られるポリマーの色調について $b$ 値が高くなり、逆に越える場合には $b$ 値が低くなりすぎるとともに $L$ 値も低下する傾向にあるので好ましくない。

【0018】さらに、 $T$ 、 $S$ 及び $C$ が前記(d)式を満足せず $4T + 2C + S$ が上記範囲未満の場合には重縮合反応速度が不充分となり、一方上記範囲を越える場合には得られるポリマーの色調が悪化するので好ましくない。

【0019】本発明においては、上記重縮合触媒の添加時期についても、重縮合反応開始前であれば特に限定されず、従来公知の方法に準じて行なえばよい。例えば、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとをエステル交換触媒として酢酸マンガンを添加し、徐々に昇温しながらエステル交換反応せしめ、得られた反応生成物に前記(I)式で表わされるリン化合物とともに上記重縮合触媒を添加し、次いで徐々に1mmHg以下の高真空にしながら昇温して250～300℃の温度で重縮合反応

を行なう事によって製造できる。

【0020】なお、本発明にかかる難燃性ポリエステル  
の製造方法では、一般的に使用されている添加物、例  
えばエーテル結合抑制剤であるテトラエチルアンモニ  
ウムハイドロオキシド、つや消剤である二酸化チタン、  
その他難燃助剤、カーボンブラック、制電剤、熱安定  
剤などを併用添加する事も可能である。

#### 【0021】

【発明の作用・効果】従来、高度な難燃性と機械的  
特性とを同時に満足させるために、二官能のエステル  
形成性リン化合物をポリエチレンテレフタレートに共  
重合する方法が例えば特公昭53-13479号公報等に提  
案されている。しかし、ここで用いられているリン化  
合物は、ポリエチレンテレフタレートとの共重合性が  
低いと推定され、ポリエチレンテレフタレートを重  
縮合させる際に通常用いられているアンチモン重縮  
合触媒単独では重縮合反応時間が長くなり、充分高  
重合度のポリエステルを得ようとすると、ポリマー  
の色調が悪化する

(ハンター色差計によるL値が低くなり、またb値  
が大きくなる)といった問題があった。

【0022】これに対して、本発明の製造法におい  
ては、その詳細な理由は不明であるが、チタン、アン  
チモン及びコバルトの化合物を特定の割合で用いる  
ことにより、重縮合反応速度が改善され、重縮合反  
応時間を短縮できるといった作用とあいまって、得  
られるポリマーの色調は著しく改善される。

【0023】したがって、本発明による難燃性ポリ  
エステルからは、例えば機械的特性に優れ、且つ白  
度も良好で高度な難燃性を有するポリエステル織  
維を容易に得ることができ、その工業的価値は極め  
て大である。

#### 【0024】

【実施例】以下、実施例を挙げてさらに詳細に説  
明するが、本発明はこれに限定されるものではない。  
なお実施例中の部は重量部を示す。また各種特性は  
下記の方法により評価した。

#### 【0025】(1) 固有粘度 $[\eta]$

オルソクロルフェノールを溶媒として30℃で測  
定し、その相対粘度から常法により求めた。

#### 【0026】(2) 色調(L値、b値)

重合体の色調を表わすL値及びb値はハンター型  
色差計を用いて測定した値であり、L値が大きい程  
白度が向上していることを示し、b値が大きい程黄  
色味の強いことを示している。即ち、L値が大きい  
と、b値が小さいほど色調が良好であることを示す。

#### 【0027】(3) リン含有量

得られた重合体のリン原子に由来する蛍光X線  
を測定し、その蛍光強度より算出した。

#### 【0028】(4) 難燃性

限界酸素指数(LOI値)を常法に従って測定評価  
した。

た。

#### 【0029】

【実施例1】テレフタル酸ジメチル100部、エチ  
レングリコール54部、酢酸カルシウム0.063部  
(69mmol%対テレフタル酸ジメチル)及び酢酸コ  
バルト0.013部(10mmol%対テレフタル酸ジメチ  
ル)を攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデン  
サーを設けた反応器に仕込み、140℃から徐々に  
昇温し、反応の結果生成するメタノールを系外に  
留出させながら、エステル交換反応を行なった。  
反応開始後3時間で内温は220℃に達し、メタ  
ノール33部が留出した。ここで安定剤としてトリ  
メチルフォスフェート0.058部(80mmol%対テ  
レフタル酸ジメチル)を添加し、10分後に三酸化  
アンチモン0.072部(20mmol%対テレフタル酸  
ジメチル)及び酢酸チタン0.0045部(5mmol%  
対テレフタル酸ジメチル)を添加し、さらに10分  
後にリン化合物として2-カルボキシエチルメチル  
ホスフィン酸とエチレングリコール(1:1重量比)  
を加熱反応させて得た生成物6.0部を添加し、さ  
らに10分後に酸化チタン0.07部を添加した。次  
いで得られた反応生成物を攪拌機及びグリコール  
留出コンデンサーを設けた反応器に移し、230℃  
から282℃に徐々に昇温するとともに常圧から  
1mmHgの高真空に圧力を下げながら重縮合反  
応を行なった。反応系の熔融粘度を追跡し、 $[\eta]$   
が0.660となる時点で重縮合反応を終了した。

【0030】重縮合反応に要した時間は210分であ  
り、生産性に問題はなかった。また、得られたポ  
リマーの色調はL値が65.0、b値が4.1と良好  
であり、リン含有量は0.685重量%であった。

【0031】引き続き得られたポリマーを常法に  
従って紡糸温度285℃で紡糸を行い、1500m/分  
の速度で巻き取り未延伸糸を得た。それぞれの未  
延伸糸を集束し、延伸糸換算で約50万デニールの  
トウとした。延伸糸の残留伸度が約30%になる  
様に液浴温度75℃で、延伸倍率3.5倍から4.5  
倍で液浴延伸を行った。引続いて165℃の熱ドラ  
ム上で約5秒間定長熱処理した後ケン縮付与し、  
120℃で乾燥後38mmにカットし短繊維とした。  
この短繊維を用いて、通常の方法で紡績糸を作り、  
目付250g/m<sup>2</sup>の平織とし、おのおの180℃1分  
間定長で熱セットを行ない布帛とし難燃性評価  
結果を表1に示した。

#### 【0032】

【実施例2～5、比較例1～8】使用する重縮合  
触媒を表1に記載の如く変更する以外は実施例1  
と同様にしてポリマーを得た。結果を表1にあわ  
せて示す。

#### 【0033】

#### 【表1】

	重 縮 合 触 媒				重縮合 反応時間 (分)	ポ リ マ ー 特 性				難燃性 LOI	
	T	S	C	4T+2C+S		[ $\eta$ ]	L	b	L-b		リン含有量 (wt%)
実施例1	5	20	10	60	210	0.660	65.0	4.1	60.9	0.685	25.4
2	3	25	5	4.7	219	0.662	65.0	3.6	61.4	0.596	26.1
3	8	15	15	77	198	0.666	65.9	4.7	61.2	0.598	26.3
4	3	20	5	42	228	0.663	65.2	3.5	61.7	0.687	26.0
比較例1	3	15	3	33	243	0.664	66.3	4.3	62.0	0.695	25.9
2	2	25	5	43	222	0.659	65.5	3.5	62.0	0.704	26.0
3	4	10	8	42	249	0.662	67.3	4.7	62.6	0.702	26.3
4	4	25	2	45	204	0.661	63.5	6.2	57.3	0.710	26.1
5	12	20	10	48	190	0.663	64.5	6.7	57.8	0.696	25.6
6	5	35	10	75	185	0.666	59.0	5.6	53.4	0.697	26.0
7	5	20	18	76	205	0.665	61.0	1.9	59.1	0.688	25.7
実施例5	9	28	14	92	181	0.660	65.2	3.5	61.7	0.703	26.1
比較例8	12	35	20	123	201	0.658	61.9	6.9	55.0	0.683	25.9